

553545

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 novembre 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/094041 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01D 53/22, 71/64, C08F 10/06, 210/06

[FR/FR]; 1 rue du Capitaine Ferber, F-92130 Issy les
Moulineaux (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050150

(74) Mandataire : **CONAN, Philippe**; 75 quai d'Orsay,
F-75321 Paris Cédex 07 (FR).

(22) Date de dépôt international : 7 avril 2004 (07.04.2004)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0304865 18 avril 2003 (18.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR
LIQUIDE SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE** [FR/FR]; 75 quai d'Orsay, F-75321 Paris Cédex
07 (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **RIU,
Olivier** [FR/FR]; 301 rue Lecourbe, F-75015 Paris (FR).
BROMET, Emmanuelle [FR/FR]; 13 rue du Dr Launay,
F-92500 Rueil Malmaison (FR). **DE SOUZA, Guillaume**

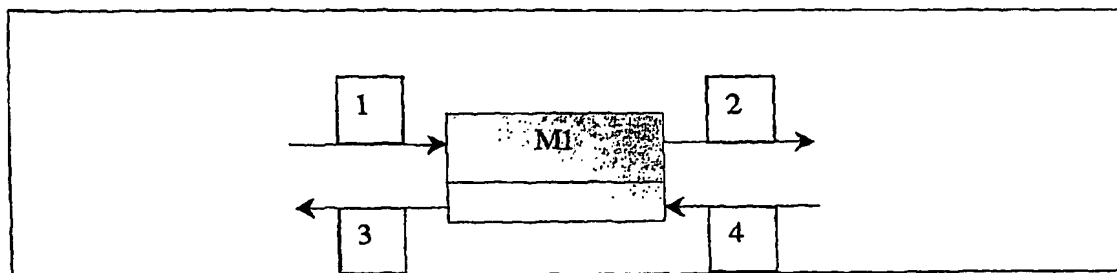
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF TREATING A GAS MIXTURE COMPRISING PROPANE AND PROPYLENE

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN MELANGE GAZEUX COMPRENANT DU PROPANE ET DU PROPYLENE



(57) Abstract: The invention relates to a method of treating a gas mixture (1) comprising at least propylene and propane, such as to separate the propylene from the propane. The inventive method consists in bringing the aforementioned gas mixture into contact with a membrane which enables selective permeation of the propylene in relation to the propane, such as to produce a propylene-enriched permeate (3) and a propane-enriched retentate (2). The invention is characterised in that the propylene concentration of the permeate in the membrane is reduced using a flushing gas (4).

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement d'un mélange gazeux (1) comprenant au moins du propylène et du propane de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux en contact d'une membrane assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat (3) enrichi en propylène et un rétentat (2) enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage (4).



WO 2004/094041 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de traitement d'un mélange gazeux comprenant du propane et du propylène

5 La présente invention concerne un procédé de séparation du propane et du propylène contenus dans un mélange gazeux.

La réaction de polymérisation du propylène pour obtenir du polypropylène met généralement en œuvre :

- le propylène, en tant que monomère,
- 10 - un catalyseur (Ziegler-Natta, métallocène, oxyde de chrome...),
- un agent contrôlant la longueur des chaînes de polymère, tel que l'hydrogène, et
- des substances inertes provenant ou non de la réaction (propane, azote, ...)

Au cours de cette réaction de polymérisation, le propylène, qui n'a pas réagi, est habituellement recyclé à l'entrée du réacteur de polymérisation. Ce recyclage passe par
15 une étape de refroidissement ou condensation de l'effluent du réacteur de polymérisation, de manière à maintenir une température constante de réaction. Le propylène est recyclé avec d'autres composants de l'effluent du réacteur tels que de l'hydrogène, du propane et de l'azote. Le recyclage en propylène est complété par un appoint très riche et très pur en propylène. Bien que cet appoint soit très riche en propylène, des substances inertes, telles
20 que le propane et l'azote, ou des composés légers, tels que l'hydrogène, s'accumulent dans l'effluent de recyclage, ce qui réduit considérablement la productivité de l'unité de polymérisation. Pour diminuer la concentration de ces substances inertes ou de ces composés légers, le boucle de recyclage est de temps à autre déchargée de ces substances par purge. C'est-à-dire une partie de la boucle de recyclage est envoyée vers
25 une unité de récupération de monomères ou brûlé à la torche. Cette opération de purge présente l'inconvénient de diminuer la rentabilité du procédé de polymérisation puisque soit une unité supplémentaire est dédiée à la récupération le propylène, soit le propylène est perdu à la torche. Afin de diminuer ces pertes, il a été proposé dans le brevet US-B1-6,271,319 de traiter l'effluent de recyclage avec une membrane permettant la perméation
30 sélective du propylène par rapport au propane. Ainsi, la membrane permet d'obtenir 1) un rétentat enrichi en propane qui peut ainsi être éliminé de la boucle de recyclage et 2) un perméat enrichi en propylène qui peut être recyclé vers le réacteur de polymérisation. Les pertes en propylène sont donc limitées par rapport à l'art antérieur et la productivité du procédé de polymérisation est améliorée. L'inconvénient de cette solution est que les
35 membranes décrites dans US-B1-6,271,319 sont constituées de matériaux choisis parmi

les polyimides, les polyoxydes de phénylène et les polymères perfluorés, qui sont faiblement perméables au propylène. Par conséquent, pour une surface membranaire installée donnée, le taux de récupération en propylène reste faible.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé d'amélioration de la
5 séparation propylène/propane par perméation notamment dans les unités de polymérisation de propylène.

Un autre but est de proposer un procédé d'amélioration de la séparation propylène / propane par perméation dans les unités de polymérisation de propylène de manière à augmenter la productivité de fabrication du polypropylène.

10 Dans ce but, l'invention concerne un procédé de traitement d'un mélange gazeux comprenant au moins du propylène, du propane de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à
15 obtenir un perméat enrichi en propylène et un réténtat enrichi en propane, caractérisée en ce que l'on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage.

L'invention concerne également un procédé de polymérisation du polypropylène, comprenant les étapes suivantes :

- a) polymérisation du propylène,
- 20 b) récupération d'un effluent issu de l'étape a) et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène,
- c) traitement de l'effluent de l'étape b) de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et un effluent gazeux comprenant au moins du propane et du propylène,
- 25 d) traitement de l'effluent gazeux issu de l'étape b) ou provenant de la section de récupération du propylène de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat enrichi en propylène et un réténtat enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on diminue la
30 concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage,
- e) recyclage du perméat enrichi en propylène issu de la membrane (M1) vers une étape de polymérisation

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre. Des formes et des modes de réalisation de l'invention sont donnés à titre d'exemples non limitatifs, illustrés par les dessins joints dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un procédé selon l'invention,
- 5 - la figure 2 est une vue schématique d'un mode particulier du procédé selon l'invention.

L'invention concerne donc tout d'abord un procédé de traitement d'un mélange gazeux comprenant au moins du propylène et du propane de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux en contact d'une

10 membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat enrichi en propylène et un rétentat enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage. Le procédé selon l'invention concerne le traitement d'un mélange gazeux comprenant au moins du propylène et du propane. Les

15 proportions de ces deux composés dans le mélange peuvent être variables et sont généralement comprises entre 5 % masse et 25 % masse pour le propane et 75 % masse et 95 % masse pour le propylène. Ce mélange gazeux peut comprendre d'autres composés tels que de l'hydrogène, de l'azote, dans des proportions de l'ordre de 10 % et 15 % en masse respectivement. Ce mélange gazeux issu de la réaction de polymérisation

20 ou de l'unité de récupération de propylène présente habituellement une pression comprise entre 10 bars et de 45 bars. La séparation du propylène et du propane du mélange gazeux est obtenue par un procédé de perméation, c'est-à-dire par mise en contact du mélange gazeux avec une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane. Afin d'assurer cette sélectivité entre les deux composés, la

25 membrane (M1) est de préférence constituée d'un matériau choisi parmi les polyimides et les polymères perfluorés. Le propylène traverse préférentiellement la membrane et est récupéré du côté basse pression formant le perméat enrichi en propylène, c'est-à-dire qui présente une concentration en propylène plus élevée que le mélange gazeux à traiter. Le propane reste préférentiellement du côté haute pression de la membrane et forme le

30 rétentat enrichi en propane, c'est-à-dire qui présente une concentration en propane plus élevée que le mélange gazeux à traiter. Selon la caractéristique essentielle de l'invention, la concentration en propylène du perméat au sein de la membrane est diminuée par mise en contact d'un gaz de balayage avec le côté basse pression de la membrane (côté perméat). Le gaz de balayage est habituellement introduit à contre-courant de

35 l'alimentation en mélange gazeux à traiter. Le gaz de balayage permet d'augmenter le

gradient de pression partielle en propylène de part et d'autre de la membrane et améliore de ce fait la productivité de la membrane. Le gaz de balayage ne contient pas de propylène et est de préférence de l'éthylène.

Le procédé selon l'invention peut particulièrement être mis en œuvre au cours d'un
5 procédé de polymérisation du polypropylène ; dans ce cas, le gaz de balayage est
avantageusement un gaz comprenant de l'éthylène (de pureté, par exemple, supérieure à
99 % en masse), notamment si l'éthylène est utilisé comme co-monomère au cours d'une
des réactions de copolymérisation du polypropylène. Cette mise en œuvre particulière
10 permet d'améliorer l'efficacité de la séparation propylène/propane tout en assurant le pré-
mélange du monomère, le propylène, et du comonomère, en amont du réacteur de
polymérisation.

Selon un mode particulier de mise en œuvre du procédé selon l'invention, lorsque le
mélange gazeux à traiter comprend également de l'hydrogène, avant l'étape de mise en
contact du mélange gazeux avec la membrane (M1) assurant la perméation sélective du
15 propylène par rapport au propane, le mélange gazeux peut être mis en contact avec une
membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène par rapport au propane
et au propylène de manière à obtenir un perméat enrichi en hydrogène et un rétentat
enrichi en propylène et en propane. Ce mode particulier est recommandé lorsque le
mélange gazeux à traiter comprend de l'hydrogène en quantité non négligeable, par
20 exemple une concentration en hydrogène supérieure à 2 % masse. La membrane (M2)
assurant la perméation sélective de l'hydrogène est habituellement constituée d'un
matériau choisi parmi les polyamides ou les polyimides. De préférence, la membrane (M2)
est sous forme de fibres creuses regroupées en faisceau formant un module de
perméation. Selon une mise en œuvre préférée de ce mode particulier, on diminue la
25 concentration en hydrogène coté perméat dans la membrane (M2) assurant la perméation
sélective de l'hydrogène au moyen d'un gaz de balayage. La concentration en hydrogène
du perméat au sein de la membrane (M2) est diminuée par mise en contact du gaz de
balayage, préférentiellement de l'azote ou tout autre effluent ne contenant pas
d'hydrogène, avec le coté basse pression de la membrane (M2) (coté perméat). Le gaz
30 de balayage est habituellement introduit à contre-courant de l'alimentation en mélange
gazeux à traiter. Le gaz de balayage permet d'augmenter le gradient de pression partielle
en hydrogène de part et d'autre de la membrane (M2) et améliore de ce fait la productivité
de la membrane. Cette mise en œuvre particulière (combinaison des deux membranes
M1 et M2) permet d'éliminer à la fois le propane et l'hydrogène du mélange gazeux tout en
35 minimisant les pertes en hydrogène.

L'invention concerne également un procédé de polymérisation du polypropylène comprenant les étapes suivantes :

- a) polymérisation du propylène,
- b) récupération d'un effluent issu de l'étape a) et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène,
- c) traitement de l'effluent de l'étape b) de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et un effluent gazeux comprenant au moins du propane et du propylène,
- d) traitement de l'effluent gazeux issu de l'étape b), ou provenant de l'unité de récupération de propylène de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux (1) en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat (2) enrichi en propylène et un rétentat (3) enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on dilue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage (4),
- e) introduction dans l'étape a) de polymérisation du perméat (3) enrichi en propylène et issu de la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane.

Selon ce procédé de polymérisation, l'effluent du réacteur de polymérisation est généralement traité au cours d'une étape b) de refroidissement ou de condensation. La phase gazeuse comprend au moins du propylène et du propane, et est ensuite traitée par le procédé de traitement défini précédemment et éventuellement par ses modes préférés et particuliers.

Ainsi :

- la membrane (M1) peut être constituée d'un matériau choisi parmi les polyimides et les polymères perfluorés,
- le gaz de balayage (4) peut être un gaz comprenant de l'éthylène ou tout autre effluent ne contenant pas de propylène ,
- l'effluent gazeux (1) issu de l'étape c) ou provenant de l'unité de récupération de propylène peut également comprendre de l'hydrogène et lors de l'étape de mise en contact de l'effluent gazeux (1) avec la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane, l'effluent gazeux (1) peut être mis en contact avec une membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène par rapport au propane et au propylène de manière à obtenir un perméat (5) enrichi en hydrogène et un rétentat enrichi en propylène et en propane (6),

- la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène peut être constituée d'un matériau choisi parmi les polyamides ou les polyimides,

- on peut diminuer la concentration en hydrogène du perméat dans la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène au moyen d'un gaz de balayage (7),

5 - le gaz de balayage (7) mis en œuvre au cours de la perméation sélective de l'hydrogène peut être un gaz comprenant de l'azote, ou tout autre effluent ne contenant pas d'hydrogène.

10 Selon une mise en œuvre particulière, l'étape a) peut être une étape de copolymérisation du polypropylène. Dans ce cas, le gaz de balayage (4) est avantageusement un gaz comprenant de l'éthylène.

15 Selon une autre mise en œuvre particulière de l'invention, l'effluent (1) issu de l'étape c) peut être mélangé à un effluent gazeux (1') issu de l'enchaînement successif d'une étape a') de copolymérisation du polypropylène, puis d'une étape b') de récupération de l'effluent issu de l'étape a') et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène, puis d'une étape c') de traitement de l'effluent de l'étape b') de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et l'effluent gazeux (1') comprenant au moins du propane et du propylène. Cette mise en œuvre est adaptée au cas d'un procédé de copolymérisation du propylène. Ainsi, la membrane (M1) peut traiter un mélange d'au moins deux effluents gazeux (1) et (1') provenant d'une part
20 de la section d'homopolymérisation du propylène, et d'autre part d'une section de copolymérisation du propylène. Le perméat (3) issu de la membrane peut ensuite être recyclé dans l'étape de copolymérisation du propylène.

 Le propane séparé du propylène est généralement évacué du procédé et envoyé vers le réseau de gaz combustible du procédé ou vers la torche.

25 Le propylène récupéré côté perméat de la membrane M1 est généralement recomprimé via des compresseurs existants ou via un nouveau compresseur avant son introduction dans la section de copolymérisation.

30 Les figures 1 et 2 illustrent la mise en œuvre du procédé selon l'invention et plus particulièrement le fonctionnement des membranes. La figure 1 illustre le fonctionnement de la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane. Le mélange gazeux (1) comprenant au moins du propylène et du propane, et éventuellement de l'hydrogène et/ou de l'azote, est introduit du côté de la membrane (M1) présentant la pression la plus élevée. Un gaz de balayage (4) présentant une plus basse pression que le mélange gazeux (1) est introduit à contre-courant du mélange gazeux (1)
35 et du côté du perméat de la membrane. Il ressort de la membrane :

- d'une part, du côté de la pression la plus élevée, le rétentat (2) enrichi en propane par rapport au mélange gazeux (1),

- d'autre part, du côté de la pression la plus faible, le perméat (3) enrichi en propylène par rapport au mélange gazeux (1).

5 La figure 2 illustre le fonctionnement des membranes (M1) et (M2) assurant la perméation du propane et de l'hydrogène du mélange gazeux comprenant du propylène, du propane et de l'hydrogène. Le mélange gazeux (1) et/ou (1') comprenant au moins du propylène, de l'hydrogène et du propane est introduit du côté de la membrane (M2) présentant la pression la plus élevée. Un gaz de balayage (7) présentant une plus basse
10 pression que le mélange gazeux (1) est introduit à contre-courant du mélange gazeux (1) et du côté du perméat de la membrane. Il ressort de la membrane (M2) :

- d'une part, du côté de la pression la plus élevée, le rétentat (6) enrichi en propane et propylène par rapport au mélange gazeux (1),

- d'autre part, du côté de la pression la plus faible, le perméat (3) enrichi en
15 hydrogène par rapport au mélange gazeux (1).

Le rétentat (6) de la membrane (M2) est ensuite mis au contact de la membrane (M1) et plus particulièrement est introduit du côté de la membrane (M1) présentant la pression la plus élevée. Un gaz de balayage (4) présentant une plus basse pression que le rétentat (6) est introduit à contre-courant du rétentat (6) de la membrane (M2) et du côté
20 du perméat de la membrane (M1). Il ressort de la membrane (M1) :

- d'une part, du côté de la pression la plus élevée, le rétentat (2) enrichi en propane par rapport au mélange gazeux (1) et au rétentat (6) de la membrane (M2),

- d'autre part, du côté de la pression la plus faible, le perméat (3) enrichi en propylène par rapport au mélange gazeux (1) et au rétentat (6) de la membrane (M2).

25 Il a été démontré que l'élimination du propane est bénéfique sur l'activité du catalyseur et permet d'augmenter la productivité des unités de production de polypropylène. Ainsi, la productivité d'un catalyseur type Ziegler-Natta a pu être augmentée de 0,5 à 2 %, correspondant à des quantités supplémentaires de résine polypropylène produite, (environ 2500 tonnes de résine pour une unité de polypropylène
30 ayant une capacité de 250 ktonne/an) tout en réduisant les pertes en propylène.

La mise en œuvre du procédé selon l'invention présente également l'avantage de permettre le contrôle du taux de récupération du propylène par contrôle du débit de gaz de balayage contrairement aux procédés membranaires de l'art antérieur dans lesquels le taux de récupération dépendait de la surface membranaire installée pour une pression de
35 perméat donnée.

Le gaz de balayage permet également de résoudre les problèmes de vieillissement des membranes (allongement de la durée de vie).

Le mode particulier de mise en œuvre du procédé selon l'invention présente l'avantage d'améliorer l'efficacité de la séparation propylène/propane par perméation tout en permettant une séparation de l'hydrogène.

L'utilisation d'un gaz de balayage riche en éthylène ou un comonomère du propylène permet d'améliorer l'efficacité de la séparation propylène/propane tout en assurant le prémélange du monomère (le propylène) et de l'éthylène ou du monomère (le propylène) et du comonomère en amont du réacteur de copolymérisation.

EXEMPLES

Avec un module membranaire polyimide présentant une surface membranaire de 470 m², mettant en œuvre le procédé selon l'invention, il a été possible de récupérer 84 % du propylène contenu dans mélange gazeux comprenant 76 % en mole de propylène et 24 % en mole de propane. Le gaz de balayage utilisé comprenait 100 % d'éthylène. Le détail des caractéristiques de la mise en œuvre se trouvent dans le tableau 1 ci-dessous

Tableau 1 : Séparation propylène / propane par membrane avec gaz de balayage (éthylène)

	Gaz introduit dans la membrane	Gaz de balayage	Perméat	Résidu
Composition (% en mol)				
hydrogène	0	0	0	0
éthylène	0	100	56,4	0,6
propylène	76	0	40,2	39
propane	24	0	3,4	60,4
Flux molaire partiel (Nm³/h)				
hydrogène	0	0	0	0
éthylène	0	133	133,03	0,25
propylène	112,48	0	94,85	17,55
propane	35,52	0	8,12	27,19
Poids moléculaire (g/mol)	42,6	28	34,2	43,2
Débit (kg/h)	281,1	166,2	360,3	86,8
Débit (Nm³/h)	148	133	236	45
P (bar abs)	19	19	3,8	19
T (°C)	148	148	90	90

Par comparaison, le procédé de perméation mis en œuvre avec la même membrane mais sans gaz de balayage, selon la technique de l'art antérieur, n'a permis de récupérer que 71 % en mole du propylène contenu dans le même mélange gazeux,

5 comme indiqué dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Séparation propylène / propane par membrane sans gaz de balayage

	Gaz introduit dans la membrane	Gaz de balayage	Perméat	Résidu
Composition (% en mol)				
hydrogène	0	0	0	0
éthylène	0	100	0	0
propylène	76	0	91,1	52,8
propane	24	0	8,9	47,2
Flux molaire partiel (Nm³/h)				
hydrogène	0	0	0	0
éthylène	0	133	0	0
propylène	112,48	0	80,16	32,2
propane	35,52	0	7,83	28,79
Poids moléculaire (g/mol)	42,6	28	42,3	43
Débit (kg/h)	281,1	0	165,9	117,1
Débit (Nm³/h)	148	0	88	61
P (bar abs)	19	19	3,8	19
T (°C)	90	90	90	90

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un mélange gazeux comprenant au moins du propylène et du propane (1, 6) de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel
5 on met le mélange gazeux (1) en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat (2) enrichi en propylène et un rétentat (3) enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage (4).
- 10 2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la membrane (M1) est constituée d'un matériau choisi parmi les polyimides, les oxydes de polyphénylène et les polymères.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre au cours d'un procédé de polymérisation du polypropylène et en ce que le gaz de
15 balayage (4) est un gaz comprenant de l'éthylène.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux à traiter (1) comprend également de l'hydrogène et en ce qu'avant l'étape de mise en contact du mélange gazeux avec la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane, le mélange gazeux (1) est mis
20 en contact avec une membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène par rapport au propane et au propylène de manière à obtenir un perméat (5) enrichi en hydrogène et un rétentat enrichi en propylène et en propane (6).
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène est constituée d'un
25 matériau choisi parmi les polyamides et les polyimides.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on diminue la concentration en hydrogène du perméat dans la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène au moyen d'un gaz de balayage (7).
7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le gaz de
30 balayage (7) mis en œuvre au cours de la perméation sélective de l'hydrogène est un gaz comprenant de l'azote.
8. Procédé de polymérisation du polypropylène, comprenant les étapes suivantes :
 - a) polymérisation du propylène,

b) récupération d'un effluent issu de l'étape a) et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène,

c) traitement de l'effluent de l'étape b) de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et un effluent gazeux (1) comprenant au moins du propane et du propylène,

d) traitement d'au moins une partie de l'effluent gazeux (1) issu de l'étape c) de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met au moins une partie de l'effluent gazeux (1) en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat (2) enrichi en propylène et un rétentat (3) enrichi en propane, et on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage (4),

e) introduction dans la section de copolymérisation du perméat (3) enrichi en propylène et issu de la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la membrane (M1) est constituée d'un matériau choisi parmi les polyimides, les oxydes de polyphénylène et les polymères perfluorés.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 à 9, caractérisé en ce que l'effluent gazeux (1) issu de l'étape c) comprend également de l'hydrogène et en ce qu'avant l'étape de mise en contact de l'effluent gazeux (1) avec la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane, l'effluent gazeux (1) est mis en contact avec une membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène par rapport au propane et au propylène de manière à obtenir un perméat (5) enrichi en hydrogène et un rétentat enrichi en propylène et en propane (6).

11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène est constituée d'un matériau choisi parmi les polyamides et les polyimides.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on dilue la concentration en hydrogène du perméat dans la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène au moyen d'un gaz de balayage (7).

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le gaz de balayage (7) mis en œuvre au cours de la perméation sélective de l'hydrogène est un gaz comprenant de l'azote.

14. Procédé de polymérisation du polypropylène selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'étape a) est une étape de copolymérisation du polypropylène.

5 15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le gaz de balayage (4) est un gaz comprenant de l'éthylène.

10 16. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'effluent (1) issu de l'étape c) est mélangé à un effluent gazeux (1') issu de l'enchaînement successif d'une étape a') de copolymérisation du polypropylène, puis d'une étape b') de récupération de l'effluent issu de l'étape a') et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène, puis d'une étape c') de traitement de l'effluent de l'étape b') de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et l'effluent gazeux (1') comprenant au moins du propane et du propylène.

15

20

1/1

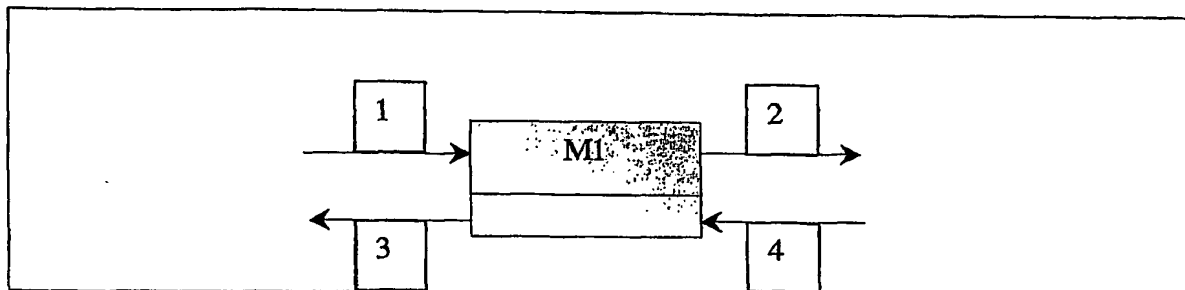


Figure 1

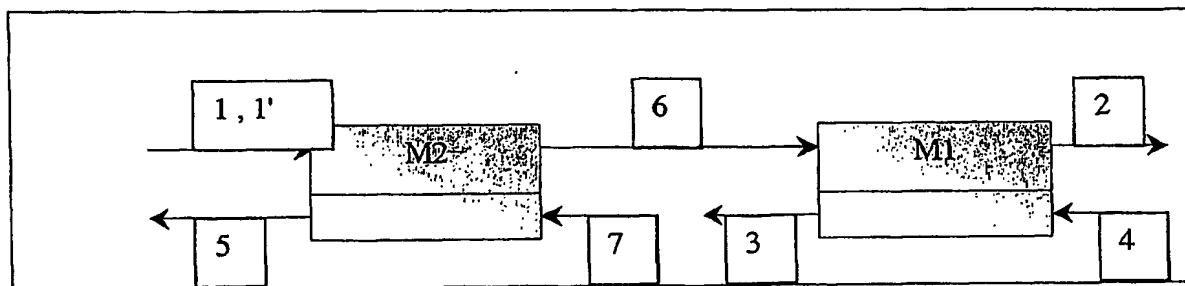


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/22 B01D71/64 C08F10/06 C08F210/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 670 051 A (PINNAU INGO ET AL) 23 September 1997 (1997-09-23) column 4, lines 15-18; claim 21 column 12, lines 38-44	1
X	US 4 750 918 A (SIRKAR KAMALESH K) 14 June 1988 (1988-06-14) column 3, lines 38-63 column 6, lines 3-6	1
X	EP 0 701 856 A (BEND RES INC) 20 March 1996 (1996-03-20) examples 11-15	1

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 2004

Date of mailing of the international search report

16/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Semino, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050150

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 271 319 B1 (DANIELS RAMIN ET AL) 7 August 2001 (2001-08-07) cited in the application column 3, line 11 - column 8, line 65	1-3,8,9
A	column 14, lines 64-67 -----	3,10
Y	EP 0 753 337 A (BEND RES INC) 15 January 1997 (1997-01-15) page 1, lines 5-12,37-46 page 4, lines 30-34 page 5, line 49 - page 6, line 10 -----	1-3,8,9
A	EP 0 582 184 A (AIR PROD & CHEM) 9 February 1994 (1994-02-09) page 2, line 11 - page 3, line 10 -----	4,6,7, 10,12
A	US 6 361 582 B1 (DANIELS RAMIN ET AL) 26 March 2002 (2002-03-26) column 1, lines 53-55 column 4, lines 42-55 column 5, lines 43-65 -----	4,5,10, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR2004/050150

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5670051	A	23-09-1997	NONE	
US 4750918	A	14-06-1988	CA 1266367 A1	06-03-1990
EP 0701856	A	20-03-1996	AU 690723 B2	30-04-1998
			AU 3063595 A	28-03-1996
			CA 2158236 A1	15-03-1996
			EP 0701856 A1	20-03-1996
			JP 8168654 A	02-07-1996
			US 5611842 A	18-03-1997
US 6271319	B1	07-08-2001	NONE	
EP 0753337	A	15-01-1997	US 5753008 A	19-05-1998
			AT 250972 T	15-10-2003
			AU 698303 B2	29-10-1998
			AU 5940996 A	23-01-1997
			BR 9603044 A	05-05-1998
			CA 2180232 A1	13-01-1997
			DE 69630170 D1	06-11-2003
			EP 0753336 A2	15-01-1997
			EP 0753337 A2	15-01-1997
			IL 118777 A	31-01-2000
			JP 9103658 A	22-04-1997
			SG 49341 A1	18-05-1998
			ZA 9605778 A	27-01-1997
EP 0582184	A	09-02-1994	US 5354547 A	11-10-1994
			CA 2101373 A1	04-02-1994
			EP 0582184 A1	09-02-1994
			KR 137440 B1	27-04-1998
			KR 136821 B1	25-04-1998
			SG 41934 A1	15-08-1997
			US 5447559 A	05-09-1995
			US 5507856 A	16-04-1996
US 6361582	B1	26-03-2002	US 2002104435 A1	08-08-2002
			US 2002124722 A1	12-09-2002
			US 2002170430 A1	21-11-2002
			US 2002152889 A1	24-10-2002
			US 2003033929 A1	20-02-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Donnée internationale No
PCT/FR2004/050150

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01D53/22 B01D71/64 C08F10/06 C08F210/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 670 051 A (PINNAU INGO ET AL) 23 septembre 1997 (1997-09-23) colonne 4, ligne 15-18; revendication 21 colonne 12, ligne 38-44	1
X	US 4 750 918 A (SIRKAR KAMALESH K) 14 juin 1988 (1988-06-14) colonne 3, ligne 38-63 colonne 6, ligne 3-6	1
X	EP 0 701 856 A (BEND RES INC) 20 mars 1996 (1996-03-20) exemples 11-15	1
	-/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 août 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/08/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Semino, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/050150

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 6 271 319 B1 (DANIELS RAMIN ET AL) 7 août 2001 (2001-08-07) cité dans la demande colonne 3, ligne 11 - colonne 8, ligne 65	1-3,8,9
A	colonne 14, ligne 64-67	3,10
Y	EP 0 753 337 A (BEND RES INC) 15 janvier 1997 (1997-01-15) page 1, ligne 5-12,37-46 page 4, ligne 30-34 page 5, ligne 49 - page 6, ligne 10	1-3,8,9
A	EP 0 582 184 A (AIR PROD & CHEM) 9 février 1994 (1994-02-09) page 2, ligne 11 - page 3, ligne 10	4,6,7, 10,12
A	US 6 361 582 B1 (DANIELS RAMIN ET AL) 26 mars 2002 (2002-03-26) colonne 1, ligne 53-55 colonne 4, ligne 42-55 colonne 5, ligne 43-65	4,5,10, 11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/050150

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5670051	A	23-09-1997	AUCUN	
US 4750918	A	14-06-1988	CA 1266367 A1	06-03-1990
EP 0701856	A	20-03-1996	AU 690723 B2	30-04-1998
			AU 3063595 A	28-03-1996
			CA 2158236 A1	15-03-1996
			EP 0701856 A1	20-03-1996
			JP 8168654 A	02-07-1996
			US 5611842 A	18-03-1997
US 6271319	B1	07-08-2001	AUCUN	
EP 0753337	A	15-01-1997	US 5753008 A	19-05-1998
			AT 250972 T	15-10-2003
			AU 698303 B2	29-10-1998
			AU 5940996 A	23-01-1997
			BR 9603044 A	05-05-1998
			CA 2180232 A1	13-01-1997
			DE 69630170 D1	06-11-2003
			EP 0753336 A2	15-01-1997
			EP 0753337 A2	15-01-1997
			IL 118777 A	31-01-2000
			JP 9103658 A	22-04-1997
			SG 49341 A1	18-05-1998
			ZA 9605778 A	27-01-1997
EP 0582184	A	09-02-1994	US 5354547 A	11-10-1994
			CA 2101373 A1	04-02-1994
			EP 0582184 A1	09-02-1994
			KR 137440 B1	27-04-1998
			KR 136821 B1	25-04-1998
			SG 41934 A1	15-08-1997
			US 5447559 A	05-09-1995
			US 5507856 A	16-04-1996
US 6361582	B1	26-03-2002	US 2002104435 A1	08-08-2002
			US 2002124722 A1	12-09-2002
			US 2002170430 A1	21-11-2002
			US 2002152889 A1	24-10-2002
			US 2003033929 A1	20-02-2003